

JP63190204

Title:
CONDUCTING FINE PELLET

Abstract:

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-190204

⑬ Int.Cl. 4

H 01 B 1/22
5/16

識別記号

庁内整理番号

Z-8222-5E
7227-5E

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 導電性微球体

⑮ 特願 昭62-21187

⑯ 出願 昭62(1987)1月30日

⑰ 発明者 神吉和彦 京都府宇治市木幡平尾29番地の95

⑱ 出願人 積水ファインケミカル 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
株式会社

⑲ 代理人 弁理士 山本秀策

明細書

1. 発明の名称

導電性微球体

2. 特許請求の範囲

1. 樹脂微球体の表面にニッケルおよび/またはコバルトからなる導電薄膜層が形成された導電性微球体であって、

該導電薄膜層にリンを 1.5~4 重量% の割合で含有する導電性微球体。

2. 前記樹脂微球体が、ポリエチレン、ポリブロビレン、メチルベンテンポリマー、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアセタールおよびポリアミドのうちの少なくとも一種の線状重合体である特許請求の範囲第1項に記載の導電性微球体。

3. 前記樹脂微球体が、ジビニルベンゼン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスル

ホン、ジアリルカルビノール、アルキレンジアクリレート、アルキレンジメタクリレート、オリゴまたはポリ(アルキレングリコール)ジアクリレート、オリゴまたはポリ(アルキレングリコール)ジメタクリレート、アルキレントリアクリレート、アルキレントリメタクリレート、アルキレンテトラアクリレート、アルキレンテトラメタクリレート、アルキレンビスアクリルアミドおよびアルキレンビスマタクリルアミドのうちの少なくとも一種の单量体を、単独もしくは他の重合性单量体と重合して得られる網状重合体である特許請求の範囲第1項に記載の導電性微球体。

4. 前記導電薄膜層の厚みが 0.01~5 μm の範囲である特許請求の範囲第1項に記載の導電性微球体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温下や高湿下にて耐圧縮性に優れ、かつこれら条件下でも導電性が良好な導電性微球体に関する。

(従来の技術)

導電性ペースト、導電性接着剤、導電性粘着剤あるいは異方導電フィルムなどの導電性材料には、導電性粒子と樹脂とからなる組成物が用いられている。この導電性粒子には、一般に、金、銀、ニッケルなどの金属粒子がある。しかし、このような金属粒子は、樹脂にくらべて比重が大きく、形状も不定形であるため、樹脂中で不均一に存在しやすい。そのために導電性にむらが生じる。このような欠点を解決するために、特開昭59-28185号公報には、金属粒子の代わりに、粒径の均一なガラスビーズ、グラスファイバー、プラスチックボールなどの非導電性粒子の表面に、金、銀、スズ、銅、ニッケル、コバルトなどをメッキによりコーティングした導電性粒子が開示されている。特に、ニッケルやコバルトをメッキすれば、メッキ層が酸化の影響を受け難いため、常態では、導電性粒子の導電性が良好に保たれる。しかも、これら導電性粒子は安価に得られる。

しかし、ニッケルやコバルトをメッキした導電

性粒子は、高温状態に長時間放置したり水蒸気に長時間接触させると、メッキ層が侵され変質する。そのため、導電性粒子の電気抵抗が増大し導電性が低下する。しかも、この導電性粒子は、メッキ層が硬すぎて可撓性が不足しているため、非導電性粒子と導電メッキ層との間の密着性に欠ける。従って、この導電性粒子に圧縮荷重をかけると、導電メッキ層が非導電性粒子から剥離しやすい。導電メッキ層は脆いため、圧縮荷重により破壊されるおそれもある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、高温下や高溫下において、導電薄膜層が変質しにくく、そのため、導電性が良好な導電性微球体を提供することにある。本発明の他の目的は、圧縮荷重をかけても、導電薄膜層が樹脂微球体から剥離しにくい導電性微球体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、圧縮荷重による導電薄膜層の破壊が生じにくい導電性微球体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、無電解ニッケルメッキ法により、樹脂微球体にニッケルメッキを施す際に、ニッケル中に取り込まれるリン含有量を一定範囲に限定することにより、可撓性を有しあつ高温下や高溫下でも変質しにくい導電メッキ層が得られる。しかも、上記方法はコバルトメッキ法にも適用され得る。との発明者の知見にもとづいて完成された。

本発明の導電性微球体は、樹脂微球体の表面にニッケルおよび/またはコバルトからなる導電薄膜層が形成された導電性微球体であって、該導電薄膜層にリンを1.5~4重量%の割合で含有してなり、そのことにより上記目的が達成される。

樹脂微球体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、メチルベンテンポリマー、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアセター

ル、ポリアミドなどの線状重合体がある。この樹脂微球体は、例えば、ジビニルベンゼン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルカルビノール、アルキレンジアクリレート、アルキレンジメタクリレート、オリゴまたはポリ(アルキレングリコール)ジアクリレート、オリゴまたはポリ(アルキレングリコール)ジメタクリレート、アルキレントリアクリレート、アルキレントリメタクリレート、アルキレンテトラアクリレート、アルキレンテトラメタクリレート、アルキレンビスアクリルアミド、アルキレンビスマタクリルアミドなどの架橋反応性单量体を、単独もしくは他の重合性单量体と重合して得られる網状重合体であってもよい。单量体としては、ジビニルベンゼン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、アルキレントリアクリレート、アルキレンテトラアクリレートが好適である。

これら樹脂微球体は、ラジカル開始剤および懸濁安定剤によるパール重合によって形成される。

ラジカル開始剤には、ラウロイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ジーブチルバーオキサイド、ヒーブチルバーオキシベンゾエート、ヒーブチルバーオキシオクトエート、ヒーブチルバーオキシソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど公知のあらゆる開始剤が使用される。ラジカル開始剤は、単量体100重量部に対して、0.5~15重量部の割合で添加される。0.5重量部を下まわると、単量体の重合率が著しく低下する。15重量部を上まわる量の開始剤は必要ではない。懸濁安定剤は、重合反応によって形成された樹脂微球体を反応系内に安定に存在させるための添加剤であり、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ゼラチン、メチルセルロース、ポリメタクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドモノステアレート、ソルビタンテトラオレエート、グリセリルモノオレエートが

ある。

これら単量体、開始剤および懸濁安定剤を含む混合物は、適当な液体媒質中に分散させ、激しく攪拌しながら微粒化し、これを加熱することにより重合体となる。液体媒質には、通常、水が用いられる。重合反応は、未反応の単量体が消失するまで持続される。得られた重合体は樹脂微球体となる。

樹脂微球体の粒子径は、上記工程における混合物の攪拌速度および攪拌時間により調節される。粒子径は1~100μmが好ましい。さらに好適には3~20μmが用いられる。5~15μmであればさらに好適である。粒子径には分布があるため、通常の方法により、分級するのが好ましい。あるいは、導電薄膜層形成後に分級してもよい。

このような樹脂微球体の表面には、金属蒸着やメッキ等によって導電薄膜層が形成される。導電薄膜層は、例えば次のようにして形成される（以下本発明における樹脂微球体の導電薄膜層としては導電メッキ層を例にあげて説明する）。

導電メッキ層の形成工程は、エッチング、アクチベーションおよび化学メッキの各工程に分けられる。

エッチング工程は、樹脂微球体の表面に凹凸を形成させ、導電メッキ層の密着性を付与するための工程であり、エッチング液には、例えば、カセイソーダ水溶液、濃塩酸、濃硫酸または無水クロム酸が用いられる。しかし、エッチング工程は必ずしも必要ではなく、場合によっては省略することも可能である。

アクチベーション工程は、エッチングした樹脂微球体の表面に触媒層を形成させるとともにこの触媒層を活性化させる工程である。触媒層の活性化により、後述の化学メッキ工程における金属の析出が促進される。触媒としては、樹脂微球体の表面にPd²⁺およびSn²⁺が吸着される。この触媒層に濃硫酸または濃塩酸を作用させ、



の反応により、Pd²⁺の金属化を行なう。金属化さ

れたパラジウムは、カセイソーダ濃厚溶液などのパラジウム活性剤により活性化され増感される。

化学メッキ工程は、触媒層が形成された樹脂微球体の表面に、さらに導電メッキ層を形成させる工程である。例えば、ニッケルメッキの場合には、ニッケルイオン供給物質として硫酸ニッケルを用い、これに、還元剤として次亜リン酸ナトリウムが加えられる。アクチベーション工程により上記樹脂微球体の表面に吸着されたパラジウムが触媒となり、硫酸ニッケルの還元反応が進行して、ニッケル金属が樹脂微球体表面に析出する。この場合、得られた導電メッキ層のニッケル中にリンが合金の形で取り込まれる。このリンの含有量は、導電性微球体の物性に大きく影響することを、本発明者は見出した。リンの含有率が4重量%を上まわると、導電性微球体の導電性の初期性能が低下するうえに、高温下や高湿下に長時間放置すると、導電メッキ層が侵され変質して、導電性が低下する傾向にある。リンの含有率が4重量%以下では、導電性の初期性能が向上するうえに高温下

や高温下に放置しても導電性の変化はほとんど見られない。しかし、リンの含有率が1.5重量%を下まわると、ニッケルメッキ層の結晶性が高くなり過ぎ、硬さが増して可撓性が不足するため、樹脂微球体と導電メッキ層との密着性が低下する。従って、この導電性粒子に圧縮荷重をかけると、導電メッキ層が樹脂微球体から剥離しやすい。導電メッキ層は脆いため、圧縮荷重により破壊されるおそれもある。これらのことから、導電メッキ層のリン含有率は、1.5~4重量%が好ましい。

リンの含有率の決定は、メッキ反応槽のpHを制御することによりなされる。次亜リン酸ナトリウムの添加量を増すと、反応槽のpHは増大しリン含有率は高くなる。他方、水酸化アンモニウムを添加して反応槽のpHを増し、リン含有率を高めてもよい。メッキ反応槽の温度は、100℃以下、室温以上の範囲内で任意のレベルに設定され得る。導電メッキ層の厚みは0.01~5μmの範囲が好ましい。0.01μmを下まわると、所望の導電性が得られ難い。5μmを上まわると、樹脂微球体と導電

メッキ層との熱膨張率の差などから、導電メッキ層が樹脂微球体の表面から剥離し易くなる。

コバルトメッキの場合には、上記の硫酸ニッケルに代えて硫酸コバルトを用いること以外は、全く同様にして行われる。

このようにして得られた導電性微球体は、導電性が良好であり、かつ高温下や高温下に長時間放置しても変質しにくい。それゆえ、これら条件下でも導電性が良好である。この導電性微球体は、圧縮荷重を受けても、導電メッキ層が樹脂微球体から剥離しにくい。圧縮荷重による導電メッキ層の破壊も生じにくい。それゆえ、この導電性微球体は、導電性ペースト、導電性接着剤、導電性粘着剤、異方導電性フィルム、電磁波シールド樹脂用のフィラー、磁性材料などの用途に好適に用いられる。導電性ペースト、導電性接着剤、導電性粘着剤、異方導電性フィルムには特に好適である。これらは、液晶表示セルにおいて、上下電極間の電極転移用の導電性材料、外部駆動回路と表示電極との間の導電性接合材などに用いられる。

(実施例)

以下に本発明を実施例について述べる。

実施例1

(1)導電性微球体の作製

樹脂微球体として、ジビニルベンゼンの懸濁重合により得た球状重合体（平均粒径10μm、標準偏差0.35に分級した）を用いた。

この樹脂微球体10gを、粉末メッキ用ブリディップ液（奥野製薬社製）に室温で30分間浸漬してエッティングした。水洗し、次いで、キャタリストC液（奥野製薬社製）10mL、37%塩酸10mL、メタノール10mLに室温で30分間浸漬してアクチベートした。さらに、この樹脂微球体を5%硫酸で洗浄した後、充分に水洗した。硫酸ニッケル17g/100mL、次亜リン酸ナトリウム17g/100mLおよびピロリン酸ナトリウム34g/100mLの組成からなるpH9.4の無電解ニッケルメッキ液を調製した。この無電解ニッケルメッキ液に上記樹脂微球体を投入し、70℃、10分間浸漬して導電メッキ層を形成した。次いで、これを充分水洗した後乾燥し、導電性微

球体を得た。

(2)導電性微球体の定量分析

(1)項で得られた導電性微球体を所定量秤量し、これを5%硝酸水溶液に溶解させた。この溶液をICP発光分析装置（セイコー電子工業社製）により定量分析した。その結果、この導電性微球体1g当たり、ニッケル0.27gおよびリン0.010gが含有されていた。従って、導電メッキ層中のリンの含有率は3.6重量%であった。

(3)導電性微球体の評価

(1)項で得られた導電性微球体について、以下のようにして、導電性（常態、高温処理後および高温処理後）および圧縮荷重に対する耐圧縮性を測定した。これらの結果を下表に示す。

(A)導電性

エボキシ接着剤SE-4500（吉川化工社製）

100重量部に対し、(1)項で得られた導電性微球体4重量部を混合し、ペースト状に調製した。

異方導電テスト基板として、34μm厚の

銅板を50 μm 厚のポリイミドフィルムに貼り合わせ、エッティング処理により、電極部が、400 μm ピッチになるように作製した基板を用いた。この異方導電テスト基板2枚を対向させ、オーバーラップ部が2 mm になるように配置し、導電性微球体を分散したペーストで接着した。接着条件は、プレス圧10 kg/cm²で140°C、1時間の加熱であった。このように接着した基板の各対向電極間の抵抗値(Ω)を測定した。さらに、この基板を150°Cで500時間加熱後(高温処理後)の抵抗値および121°Cで2気圧の水蒸気中に50時間放置した後(高温処理後)の抵抗値を測定した。これらの抵抗値測定を15個の試料について行い、抵抗値の平均値および標準偏差を算出した。その結果、常態での平均抵抗値は0.50Ω、標準偏差は0.12、高温処理後の平均抵抗値は0.60Ω、標準偏差は0.10、そして高温処理後の平均抵抗値は0.93Ω、標準偏差は0.35であった。

温処理後の平均抵抗値は0.38Ω、標準偏差は0.07、そして高温処理後の平均抵抗値は0.72Ω、標準偏差は0.36であった。耐圧縮性では、10 kg/cm²のプレス圧を受けた後の導電メッキ層の剥離や破壊はほとんど認められなかった。

実施例3

無電解コバルトメッキ液として、硫酸コバルト18 g/100 mL、次亜リン酸ナトリウム25 g/100 mLおよびピロリン酸ナトリウム34 g/100 mLの組成からなるpH10.5のメッキ液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体1 g当たり、コバルト0.23 gおよびリン0.006 gが含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は2.5重量%であった。

この導電性微球体を用いて、実施例1と同様の方法により、導電性(常態、高温処理後、高温処理後)および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は0.67Ω、標準偏差は0.29、高温処理後の平均抵抗値は0.75Ω、標準偏差は0.30、そして高温処理後の平均抵抗値は1.03Ω、標準偏差

(B) 耐圧縮性

(A) 項において、基板同士を接着する際に、10 kg/cm²のプレス圧を受けた後の導電性微球体を取り出し、走査型電子顕微鏡により10,000倍の倍率下で観察した。その結果、導電メッキ層の剥離や破壊はほとんど認められなかった。

実施例2

無電解ニッケルメッキ液として、硫酸ニッケル17 g/100 mL、次亜リン酸ナトリウム10.3 g/100 mLおよびピロリン酸ナトリウム34 g/100 mLの組成からなるpH10.0のメッキ液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体1 g当たり、ニッケル0.26 gおよびリン0.008 gが含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は2.0重量%であった。

この導電性微球体を用いて、実施例1と同様の方法により、導電性(常態、高温処理後、高温処理後)および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は0.35Ω、標準偏差は0.06、高

温処理後の平均抵抗値は0.38Ω、標準偏差は0.07、そして高温処理後の平均抵抗値は0.72Ω、標準偏差は0.36であった。耐圧縮性では、10 kg/cm²のプレス圧を受けた後の導電メッキ層の剥離や破壊はほとんど認められなかった。

比較例1

無電解ニッケルメッキ液として、硫酸ニッケル17 g/100 mL、次亜リン酸ナトリウム24 g/100 mLおよびピロリン酸ナトリウム34 g/100 mLの組成からなるpH8.5のメッキ液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体1 g当たり、ニッケル0.27 gおよびリン0.013 gが含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は4.6重量%であった。

この導電性微球体を用いて、実施例1と同様の方法により、導電性(常態、高温処理後、高温処理後)および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は0.75Ω、標準偏差は0.24、高温処理後の平均抵抗値は1.60Ω、標準偏差は0.42、そして高温処理後の平均抵抗値は7.80Ω、標準偏差は1.20であった。耐圧縮性では、10 kg/cm²のプレス圧を受けた後、導電メッキ層の剥離が認めら

れた。

比較例 2

無電解コバルトメッキ液として、硫酸コバルト $18\text{ g}/100\text{ mL}$ 、次亜リン酸ナトリウム $45\text{ g}/100\text{ mL}$ およびビロリン酸ナトリウム $34\text{ g}/100\text{ mL}$ の組成からなる pH 9.0 のメッキ液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体 1 g 当たり、コバルト 0.24 g およびリン 0.013 g が含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は 5.1 重量 % であった。

この導電性微球体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、導電性（常態、高温処理後、高温処理後）および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は 0.80Ω 、標準偏差は 0.46 、高温処理後の平均抵抗値は 1.55Ω 、標準偏差は 0.75 、そして高温処理後の平均抵抗値は 5.70Ω 、標準偏差は 2.00 であった。耐圧縮性では、 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧を受けた後、導電メッキ層の剥離が認められた。

比較例 3

およびビロリン酸ナトリウム $34\text{ g}/100\text{ mL}$ の組成からなる pH 13.0 のメッキ液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体 1 g 当たり、コバルト 0.25 g およびリン 0.002 g が含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は 0.8 重量 % であった。

この導電性微球体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、導電性（常態、高温処理後、高温処理後）および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は 0.70Ω 、標準偏差は 0.21 、高温処理後の平均抵抗値は 3.54Ω 、標準偏差は 0.38 、そして高温処理後の平均抵抗値は 1.03Ω 、標準偏差は 0.47 であった。耐圧縮性では、 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧を受けた後、導電メッキ層の剥離が認められた。

実施例および比較例から明らかなように、本発明の導電性微球体は、常態での導電性のみならず高温下や高温下での導電性にも優れている。圧縮荷重を受けても、導電メッキ層の剥離や破壊はほとんど認められない。導電メッキ層のリン含有率

無電解ニッケルメッキ液として、硫酸ニッケル $17\text{ g}/100\text{ mL}$ 、次亜リン酸ナトリウム $3.5\text{ g}/100\text{ mL}$ およびビロリン酸ナトリウム $34\text{ g}/100\text{ mL}$ の組成からなる pH 14.0 のメッキ液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性微球体を作製した。この導電性微球体 1 g 当たり、ニッケル 0.24 g およびリン 0.002 g が含有されており、導電メッキ層中のリンの含有率は 0.8 重量 % であった。

この導電性微球体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、導電性（常態、高温処理後、高温処理後）および耐圧縮性を測定した。その結果、常態での平均抵抗値は 0.53Ω 、標準偏差は 0.17 、高温処理後の平均抵抗値は 2.75Ω 、標準偏差は 0.44 、そして高温処理後の平均抵抗値は 0.65Ω 、標準偏差は 0.40 であった。耐圧縮性では、 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧を受けた後、導電メッキ層の剥離や破壊が認められた。

比較例 4

無電解コバルトメッキ液として、硫酸コバルト $18\text{ g}/100\text{ mL}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{ g}/100\text{ mL}$ お

が 4 重量 % を上まわる導電性微球体は、高温下や高温下において抵抗値が上がり、導電性が低下する。圧縮荷重により、導電メッキ層の剥離も生じる。リン含有率が 1.5 重量 % を下まわると、導電性は良好であるものの、圧縮荷重により導電メッキ層の剥離や破壊が認められる。

（以下余白）

表

| 実験条件 | 導電メカニカル層のリン含有率(重量%) | 導電性 | | | 圧縮荷重に対する耐圧縮性 |
|-------|---------------------|-------|-------------------|----------------------|--------------|
| | | 常態(Ω) | 150℃, 500時間加熱後(Ω) | 121℃, 2気圧で50時間放置後(Ω) | |
| 実施例 1 | 3.6 | 0.50 | 0.60 | 0.93 | 良好 |
| 実施例 2 | 2.0 | 0.35 | 0.38 | 0.72 | 良好 |
| 実施例 3 | 2.5 | 0.67 | 0.75 | 1.03 | 良好 |
| 比較例 1 | 4.6 | 0.75 | 1.60 | 7.80 | 不良 |
| 比較例 2 | 5.1 | 0.80 | 1.55 | 5.70 | 不良 |
| 比較例 3 | 0.8 | 0.53 | 2.75 | 0.65 | 不良 |
| 比較例 4 | 0.8 | 0.70 | 3.54 | 1.03 | 不良 |

(発明の効果)

本発明の導電性微球体は、このように、高温下や高温下においても導電薄膜層が変質しにくいため、これら条件下でも導電性が良好である。しかも、圧縮荷重をかけても、導電薄膜層が樹脂微球体から剥離しにくい。圧縮荷重による導電薄膜層の破壊も生じにくい。その結果、本発明の導電性微球体は、導電性ペースト、導電性接着剤、導電性粘着剤、異方導電性フィルム、電磁波シールド樹脂用のフィラー、磁性材料などの用途に好適に用いられる。

以上

出願人 積水ファインケミカル株式会社

代理人 弁理士 山本秀策